

PATENT COOPERATION TREATY

Rec'd PCT/P

09 FEB 2005

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

| |
|---|
| Date of mailing (day/month/year) 07 October 2003 (07.10.03) |
|---|

To:

**DEGUSSA AG
Intellectual Property Management
PATENTE und MARKEN
Standort Hanau
Postfach 13 45
63403 Hanau
Germany**

| | |
|---|--|
| Applicant's or agent's file reference 020359 FE | IMPORTANT NOTIFICATION |
| International application No. PCT/EP03/08332 | International filing date (day/month/year) 29 July 2003 (29.07.03) |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | Priority date (day/month/year) 27 August 2002 (27.08.02) |
| Applicant DEGUSSA AG et al | |

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|--------------------------------|---------------------------------|---|---|
| 27 Augu 2002 (27.08.02) | 102 39 144.0 | DE | 05 Sept 2003 (05.09.03) |

| | |
|--|--|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.89.75 | Authorized officer Aurora CENDANA (Fax : 338 89 75) Telephone No. (41-22) 338 9905 |
|--|--|

10/524037

DT05 Rec' PCT/PTO 09 FEB 2005

DOCKET NO.: 264681US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kai SCHUMACHER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/08332

INTERNATIONAL FILING DATE: July 29, 2003

FOR: SILICON DIOXIDE DISPERSION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|----------------|-----------------------|-----------------------|
| Germany | 102 39 144.0 | 27 August 2002 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/08332. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 05 SEP 2003
WIPO PCT

Rec'd PCT/PTO 15 MAR 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 39 144.0

Anmeldetag: 27. August 2002

Anmelder/Inhaber: Degussa AG,
Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Dispersion

IPC: C 01 B, C 09 G, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Ihr Auftrag

Hiebinger

Dispersion

Die Erfindung betrifft Siliciumdioxid-Dispersionen, deren Herstellung und Verwendung.

Wässrige Siliciumdioxid-Dispersionen finden Verwendung in
5 Polieranwendungen (CMP), im Papierbereich (Ink-Jet) oder zur Herstellung von Glas.

Dabei ist aus wirtschaftlichen und anwendungstechnischen Gründen die Verwendung von Dispersionen mit einem hohen Gehalt an Siliciumdioxidpulver gewünscht. Wirtschaftlich kann zum Beispiel die Reduzierung von Kosten durch den Transport hochgefüllter Dispersionen bedeuten. Eine solche Dispersion kann dann vor Ort auf den gewünschten Gehalt verdünnt werden.

Ferner verlangen spezielle Anwendungen hochgefüllte
15 Dispersionen. Dies trifft zum Beispiel bei der Herstellung von Gläsern zu. Hierbei kann eine wässrige Siliciumdioxiddispersion zunächst in einen Grünkörper überführt werden, welcher durch weitere Temperaturbehandlung, gegebenenfalls mit nachfolgender
20 Sinterung, in einen Glaskörper überführt wird. Die Verwendung einer hochgefüllten Dispersion reduziert den Schrumpf bei der Herstellung des Grünkörpers und minimiert die Rissbildung.

Aus US 4042361 ist bekannt, dass wässrige Dispersionen,
25 die Siliciumdioxid aus einem flammenhydrolytischen Prozess und keine Stabilisatoren enthalten, nur bis zu einem Füllgrad von bis zu 30 Gew.-% eine akzeptable Stabilität aufweisen. Bei höheren Füllgraden kann es innerhalb kürzester Zeit zu einer Gelierung oder zu einer
30 Sedimentation kommen.

US 5116535 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen, wässrigen Dispersion, welche mindestens

35 Gew.-% an Siliciumdioxid aus einem flammenhydrolytischen Prozess und ebenfalls keine Stabilisatoren enthält. Bei diesem Verfahren wird Siliciumdioxid in einer Menge in Wasser eingetragen, die zunächst zu einer höheren

- 5 Konzentration in der Dispersion führt als gewünscht. In einem zweiten Schritt wird diese Vordispersion mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Der im Vergleich zu US 4042361 erreichte höhere Füllgrad resultiert aus der höheren Viskosität der Vordispersion, die die Effizienz der 10 Dispergierung erhöht. Nachteilig ist, dass die Herstellung der Dispersion zwei Schritte umfasst, und wegen der hohen Viskosität der Vordispersion hohe Dispergierenergien notwendig sind.

- US 5246624 beschreibt die Herstellung einer stabilisierten 15 Dispersion, bei der Siliciumdioxid in einer Konzentration in angesäuertes Wasser gegeben wird, die höher ist als die gewünschte. Das Ansäuern erfolgt bevorzugt durch Mineralsäuren. Die anschließende Zugabe von Base bewirkt eine Stabilisierung der Dispersionen im alkalischen pH- 20 Bereich und die Dispersion kann auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden.

- Von Nachteil ist hierbei, dass bei der Herstellung im sauren Bereich gestartet werden muß. Bei der nachfolgenden Zugabe von Base erfolgt durch die Neutralisation die Bildung von Salzen, die die rheologischen Eigenschaften der 25 Dispersion nachteilig verändern können.

- Aufgabe der Erfindung ist es ein Siliciumdioxidpulver bereitzustellen, welches mit hohen Füllgraden in wässrige Dispersionen eingearbeitet werden kann. Aufgabe der 30 Erfindung ist weiterhin, die Bereitstellung einer Dispersion, die dieses Siliciumdioxidpulver enthält, und die als Alternative zu Dispersionen, welche Siliciumdioxid aus flammenhydrolytischen Prozessen enthalten, eingesetzt werden kann, ohne deren Nachteile aufzuweisen.

Gegenstand der Erfindung ist Siliciumdioxidpulver, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es ein flammenhydrolytisch hergestelltes Siliciumdioxidpulver ist und eine Hydroxylgruppendifichte von 2,5 bis 4,7 OH/nm² aufweist.

- 5 Es wird hergestellt durch Behandlung von flammenhydrolytisch hergestelltem Siliciumdioxidpulver unter sauren Bedingungen.

Unter flammenhydrolytisch gemäß der Erfindung ist die Bildung von Siliciumdioxid durch Flammenhydrolyse mindestens einer verdampfbaren, siliciumhaltigen Verbindung in der Gasphase in einer Flamme zu verstehen. Die Flamme wird durch die Reaktion von einem wasserstoffenthaltenden Brenngas und einem sauerstoffhaltigen Gas erzeugt. Bei dieser Reaktion wird Wasser in Form von Wasserdampf gebildet, welches zu einer Hydrolyse der siliciumhaltigen Verbindung unter Bildung von Siliciumdioxid führt. Wie von J. Mathias und G. Wannemacher, Journal of Colloid and Interface Science 125 (1988) ausführt, weist die Oberfläche des flammenhydrolytisch hergestellten, un behandelten Siliciumdioxidpulvers eine Hydroxylgruppendifichte von ca. 1,8 bis 2,5 OH/nm² auf. Auch bei zusätzlichem Einspeisen von Wasserdampf in das Verfahren, beispielsweise wie in DE-A-1150955 beschrieben, bleibt die Hydroxylgruppendifichte innerhalb dieses Bereiches.

- 25 Bei der Flammenhydrolyse werden zunächst hochdisperse, nicht poröse Primärpartikel gebildet, die im weiteren Reaktionsverlauf zu Aggregaten zusammenwachsen können und diese sich weiter zu Agglomeraten zusammenlagern können.

Geeignete siliciumhaltige Verbindungen sind zum Beispiel Siliciumtetrachlorid, Methyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, Propyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan und deren Mischungen. Besonders bevorzugt ist Siliciumtetrachlorid. Geeigente Brenngase sind Wasserstoff, Methan, Ethan, Propan, wobei Wasserstoff

besonders bevorzugt ist. Bevorzugtes sauerstoffhaltiges Gas ist Luft.

Es ist aus US 5256386 bekannt, dass mittels Sol-Gel-Technik hergestellte Siliciumdioxidpartikel, die hochporös,

- 5 sphärisch und nicht aggregiert sind, zur Erhöhung der Hydroxylgruppendifichte mit Säuren behandelt werden können.

Die Erhöhung der Hydroxylgruppendifichte eines flammenhydrolytisch hergestellten Siliciumdioxidpulvers, welches in Form von Aggregaten von nicht porösen
10 Primärpartikeln vorliegt, durch Behandlung unter sauren Bedingungen ist überraschend.

Zu erwarten gewesen wäre eine verstärkte Agglomeratbildung des Siliciumdioxides unter Verlust von feinteiligen Strukturen. Solche Strukturänderungen hätten zur Folge,

- 15 dass ein derart behandeltes Pulver für viele Anwendungen nicht mehr geeignet wäre.

Zur Erhöhung der Hydroxylgruppendifichte eines flammenhydrolytisch hergestellten Siliciumdioxidpulvers hätte der Fachmann nicht eine Behandlung unter sauren
20 Bedingungen in Betracht gezogen, da bekannt ist, dass in einem flammenhydrolytischen Verfahren an vielen Stellen Wasserdampf vorhanden ist, und die aus dem Verfahren erhaltenen Pulver dennoch nur eine Hydroxylgruppendifichte von weniger als 2,5 OH/nm² aufweisen.

- 25 Das erfindungsgemäße Siliciumdioxidpulver lässt sich wesentlich rascher als flammenhydrolytisch hergestelltes, unbehandeltes Siliciumdioxidpulver in wässrige Medien einarbeiten.

Flammenhydrolytisch hergestellte Siliciumdioxidpulver
30 umfassen auch solche Pulver, die neben dem Siliciumdioxid eine Dotierkomponente aufweisen. Die Herstellung solcher Pulver ist in DE-A-19650500 beschrieben. Typische Dotierkomponenten sind zum Aluminium, Kalium, Natrium oder

Lithium. Der Anteil der Dotierkomponente soll dabei nicht größer als 1 Gew.-% sein.

Flammenhydrolytisch hergestellte Siliciumdioxidpulver umfassen ferner auch flammenhydrolytisch hergestellte

5 Silicium-Metall-Mischoxidpulver, bei denen der Anteil an Siliciumdioxid wenigstens 60% beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Hydroxylgruppendifichte des Siliciumdioxidpulvers zwischen 3 und 4 OH/nm² liegen.

0 Die BET-Oberfläche des Siliciumdioxidpulvers kann zwischen 5 und 600 m²/g liegen. Bevorzugterweise kann sie zwischen 20 und 200 m²/g liegen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Siliciumdioxidpulvers,

15 welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein nach einem flammenhydrolytischen Verfahren hergestelltes Siliciumdioxidpulver mit einer Hydroxylgruppendifichte von weniger als 2,5 OH/nm², bei Temperaturen von 40 bis 700°C unter sauren Bedingungen und Reaktionszeiten von 5 Minuten
20 bis 20 Stunden behandelt und nachfolgend vom Reaktionsgemisch abgetrennt wird.

Unter sauren Bedingungen sind wässrige Säuren zu verstehen. Insbesonders können anorganische Mineralsäuren wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure oder mit Wasser
25 mischbaren Carbonsäuren eingesetzt werden.

Bevorzugt kann die Behandlung mit wässriger Salzsäure durchgeführt werden. Ebenfalls bevorzugt kann eine Ausführungsform sein, bei der Säurereste, in der Regel Salzsäure, aus dem Herstellprozess auf dem
30 flammenhydrolytischen Siliciumdioxidpulver haften.

Die Reaktionszeiten variieren mit der Reaktionstemperatur sowie Art und Menge der an der Reaktion beteiligten Säure

Das erfindungsgemäße Siliciumdioxidpulver kann direkt in einem dem Verfahren nachgeschalteten Schritt erhalten werden. Unter einem dem Verfahren nachgeschalteten Schritt sind Verfahrensstufen nach der Entsäuerungsstufe zu verstehen. Ein vereinfachtes Fließbild des bekannten Verfahrens ist zum Beispiel in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A23, Seite 636, 5. Auflage wiedergegeben.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine wässrige Dispersion, enthaltend das erfindungsgemäße Siliciumdioxidpulver.

Bevorzugt kann eine Ausführungsform sein, bei der die erfindungsgemäße Dispersion über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten nicht verdickt und keinen Bodensatz bildet.

Der Gehalt an Siliciumdioxid in der erfindungsgemäßen Dispersion kann über weite Bereiche variiert werden. Es können erfindungsgemäße Dispersionen mit einem Gehalt von 10 bis 70.Gew.-% erhalten werden. Bevorzugt ist der Bereich zwischen 20 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen 30 und 50 Gew.-%.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Dispersion kann in einem Bereich zwischen 3 und 12 liegen. Im sauren Milieu sind Bereiche im zwischen 3 und 6 bevorzugt, wobei der Bereich zwischen 4 und 5 besonders bevorzugt ist. Im alkalischen Milieu sind die Bereiche zwischen 8,5 und 12 bevorzugt, wobei der Bereich zwischen 9 und 10,5 besonders bevorzugt ist.

Bei Bedarf kann der pH-Wert der Dispersion durch Säuren oder Basen eingestellt werden. Als Säuren können sowohl anorganische als auch organische Säuren verwendet werden. Beispiele anorganischer Säuren sind Salzsäure, Salpetersäure, oder Schwefelsäure. Beispiele organischer

Säuren sind Carbonsäuren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}CO_2H$, mit n=0-6, Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel

$HO_2C(CH_2)_nCO_2H$, mit n=0-4, oder Hydroxycarbonsäuren der allgemeinen Formel $R_1R_2C(OH)CO_2H$, mit $R_1=H$, $R_2=CH_3$, CH_2CO_2H ,

5 $CH(OH)CO_2H$ oder Glykolsäure, Brenztraubensäure, Salicylsäure oder Mischungen der aufgeführten Säuren.

Besonders bevorzugte organische Säuren können Essigsäure, Zitronensäure und Salicylsäure sein.

Zur Erhöhung des pH-Wertes können Alkalihydroxide, Amine oder Ammoniak eingesetzt werden. Besonders bevorzugt können Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid und Tetramethylammoniumhydroxid sein.

Unabhängig davon kann die erfindungsgemäße Dispersion mit Säuren oder Basen versetzt werden, um einen gewünschten pH-15 Wert zu einzustellen.

Der mittlere Aggregatdurchmesser des Siliciumdioxidpulvers in der erfindungsgemäßen Dispersion kann kleiner als 200 nm und besonders bevorzugt kleiner als 100 nm sein. Der mittlere Aggregatdurchmesser in Dispersion kann durch dynamische Lichtstreuung bestimmt werden. Dispersionen mit derart feinteiligem Siliciumdioxid können zum Polieren von Oberflächen verwendet werden.

Weiterhin kann die erfindungsgemäße Dispersion Oxidationsmittel enthalten. Der Anteil des 25 Oxidationsmittels kann zwischen 0,3 und 20 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, liegen. Typische Oxidationsmittel können Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid-Addukte oder organische Persäuren sein.

Ferner kann die erfindungsgemäße Dispersion 30 Korrosionsinhibitoren enthalten. Der Anteil an Korrosionsinhibitoren kann bei 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, liegen. Geeignete Korrosionsinhibitoren können zum Beispiel Benzotriazol, substituierte

Benzimidazole, substituierte Pyrazine, substituierte Pyrazole und deren Mischungen sein.

Um die erfindungsgemäße Dispersion weiter, zum Beispiel gegen Absetzen, Ausflockungen und Zersetzung von Additiven

5 zu stabilisieren, können oberflächenaktive Stoffe zugesetzt werden, die nichtionischer, kationischer, anionischer oder amphoterer Art sein können. Der Anteil an oberflächenaktiven Stoffen kann bei 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, liegen.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein flammenhydrolytisch hergestelltes Siliciumdioxidpulver mit einer Hydroxylgruppendifichte von 2,5 bis 4,7 OH/nm² mittels einer
15 Dispergiervorrichtung in eine wässrige Lösung eingearbeitet wird.

Zur Einarbeitung des Siliciumdioxidpulvers eignen sich zum Beispiel Dissolver, Zahnradscheibe, Rotor-Stator-Maschinen, Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen. Höhere
20 Energieeinträge sind mit einem Planetenkneter/-mixer möglich. Die Wirksamkeit dieses Systems ist jedoch mit einer ausreichend hohen Viskosität der bearbeiteten Mischung verbunden, um die benötigten hohen Scherenergien zum Zerteilen der Teilchen einzubringen. Mit
25 Hochdruckhomogenisatoren können wässrige Dispersionen mit Aggregatgrößen in der Dispersion von kleiner als 0,1 µm erhalten werden.

Bei diesen Vorrichtungen werden zwei unter hohem Druck stehende vordispersierte Suspensionsströme über eine Düse
30 entspannt. Beide Dispersionsstrahlen treffen exakt aufeinander und die Teilchen mahlen sich selbst.

Bei einer anderen Ausführungsform kann die Vordispersion ebenfalls unter hohen Druck gesetzt werden, jedoch erfolgt

die Kollision der Teilchen gegen gepanzerte Wandbereiche.
Die Operation kann beliebig oft wiederholt werden um
kleinere Teilchengrößen zu erhalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung
5 der erfindungsgemäßen Dispersion zur Herstellung von
transparenten Beschichtungen, zum chemisch-mechanischen
Polieren, zur Glasherstellung, zur Herstellung von Sol-
Gel-Gläsern, zum Beispiel Overcladdings, Crucibles,
Accessories, Schichten, Sinterwerkstoffe, Ink-jet-Papiere.

Beispiele**Analytik**

Die BET-Oberfläche der Partikel wird bestimmt nach DIN 66131.

- 5 Die Hydroxylgruppendifichte wird bestimmt nach der von J. Mathias und G. Wannemacher in Journal of Colloid and Interface Science 125 (1988) veröffentlichten Methode durch Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid.

- 10 Die Viskosität wird bestimmt mit einem Brookfield Viskosimeter bei 23 Grad C.

Der Trocknungsverlust (TV) wird bestimmt bei 105 °C / 2 Stunden in Anlehnung an DIN/ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21.

- 15 **Herstellung von Siliciumdioxidpulvern (P)**

Beispiel PA1: 700 g Siliciumdioxidpulver (OX 50, Fa. Degussa) werden in 2100 g Wasser und 2100 g Salzsäure (37 %) für 18 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird vom Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis ein
20 pH von 5 erreicht ist.

Beispiel PA2: Durchführung analog Beispiel PA1 jedoch ohne Salzsäure.

Beispiel PB1: Durchführung analog Beispiel PA1, jedoch mit Aerosil 90 (Fa. Degussa AG) anstelle von OX 50.

- 25 Beispiel PB2: Durchführung analog Beispiel PB1 jedoch ohne Salzsäure.

Beispiel PC1: Durchführung analog Beispiel PA1, jedoch mit Aerosil 200 (Fa. Degussa AG) anstelle von OX 50.

Beispiel PC2: Durchführung analog Beispiel PC1, jedoch ohne Salzsäure.

5 **Beispiel PD1:** K-dotiertes SiO₂-Pulver, hergestellt nach DE-A-19650500, wobei Wasserdampf nach der Entsäuerungszone eingeleitet wird.

Beispiel PE1: Durchführung analog Beispiel PD1, jedoch mit Na-dotiertem SiO₂-Pulver, hergestellt nach DE-A-19650500.

0 **Beispiel PF1:** Durchführung analog Beispiel PD1, jedoch mit Li-dotiertem SiO₂-Pulver, hergestellt nach DE-A-19650500.

Vergleichsmaterialien tragen den Index 0 und sind nicht behandelte Proben. Die analytischen Daten der behandelten und unbehandelten Siliciumdioxidpulver sind in der Tabelle
15 wiedergegeben. Die Tabelle zeigt, dass durch die erfundungsgemäße Behandlung von Siliciumdioxid aus einem flammenhydrolytischen Prozess unter sauren Bedingungen eine deutliche erhöhte Hydroxylgruppendichte resultiert, die BET-Oberfläche der behandelten und unbehandelten Pulver im
20 Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit unverändert bleibt. Ein weiteren Beweis, dass die erfundungsgemäße Behandlung die Struktur des Pulvers nur unwesentlich verändert, zeigen die TEM-Aufnahmen in Fig. 1A und 1B. Fig. 1A zeigt das
25 erfundungsgemäße Pulver aus Beispiel PA1, Fig. 1B zeigt das unbehandelte Pulver aus Beispiel PA0.

Tabelle: Analytische Daten von Siliciumdioxidpulvern

| Beispiel | Ausgangs-material | Behandlung | Reaktions-zeit | Temperatur | BET | OH-Dichte | IV |
|----------|-----------------------------------|----------------------|----------------|------------|---------------------|-----------------------|----------|
| | | | [h] | [°C] | [m ² /g] | [OH/nm ²] | [Gew.-%] |
| PA0 | OX 50 | Keine | - | - | 40 | 2,3 | 0,6 |
| PA1 | OX 50 | HCl/H ₂ O | 18 | 100 | 40 | 4,6 | 0,51 |
| PA2 | OX 50 | H ₂ O | 18 | 100 | 41 | 4,7 | 0,58 |
| PB0 | AE 90 | Keine | - | - | 84 | 2,4 | 0,8 |
| PB1 | AE 90 | HCl/H ₂ O | 18 | 100 | 80 | 4,7 | 1 |
| PB2 | AE 90 | H ₂ O | 18 | 100 | 85 | 5,4 | 0,9 |
| PC0 | AE 200 | Keine | - | - | 198 | 2,1 | 0,9 |
| PC1 | AE 200 | HCl/H ₂ O | 18 | 100 | 197 | 3,7 | 0,8 |
| PC2 | AE 200 | H ₂ O | 18 | 100 | 200 | 3,8 | 2,2 |
| PD0 | K/SiO ₂ ⁽¹⁾ | Keine | - | - | 132 | 1,8 | 0,5 |
| PD1 | K/SiO ₂ | Dampf | 0,1 | 550 | 130 | 2,8 | 0,7 |
| PE0 | Na/SiO ₂ | Keine | - | - | 89 | 1,9 | 0,6 |
| PE1 | Na/SiO ₂ | Dampf | 0,1 | 550 | 90 | 2,6 | 0,6 |
| PF0 | Li/SiO ₂ | Keine | - | - | 88 | 2,1 | 0,5 |
| PF1 | Li/SiO ₂ | Dampf | 0,1 | 550 | 91 | 2,7 | 0,6 |

(1) Alle dotierten Pulver mit 0,2 Gew.-% Dotierkomponente

Herstellung von Dispersionen (D)

Beispiel D1: 56 g des Pulvers aus Beispiel PA1 werden in 44 g Wasser mittels eines Ultra-Turrax eingerührt. Es resultiert ein Füllgrad von 56 Gew.-%. Es resultiert nach 4 5 Tagen eine Viskosität von 110 mPas bei einer Scherrate von 10 U/min. Die Dispersion ist nach einer Lagerzeit von 6 Monaten bei Raumtemperatur unverändert.

Beispiel D2 (Vergleichsbeispiel): Mit der gleichen Dispergierzvorrichtung wie in Beispiel D1 können maximal 30 10 Gew.-% des Pulvers aus Beispiel PA0 eingerührt werden. Die Dispersion verdickt nach und wird nach ca. 4 Wochen fest. Die nach vier Tagen gemessene Viskosität betrug 500 mPas bei einer Scherrate von 10 U/min.

Beispiel D3: Analog Beispiel D1, jedoch mit dem Pulver aus 15 Beispiel PC1 anstelle von PA1. Es resultiert ein Füllgrad von 28 Gew.-%, die Viskosität betrug 140 mPas bei einer Scherrate von 10 U/min.

Beispiel D4 (Vergleichsbeispiel): analog Beispiel D1, jedoch mit Pulver aus Beispiel PC0. Es resultiert ein 20 maximaler Füllgrad von 15 Gew.-% und einer Viskosität von 350 mPas bei einer Scherrate von 10 U/min.

Beispiel D5: 56 g des Pulvers aus Beispiel PA1 werden mittels Ultra-Turrax in 44 g Wasser eingearbeitet. Anschließend wird der pH-Wert mit 1N KOH auf 10,5 25 eingestellt. Es resultiert ein Füllgrad von 53 Gew.-%.

Beispiel D6: Zu 20 kg VE-Wasser werden mit Hilfe eines Dispergier- und Saugmischers der Firma Ystrahl (bei 4500 UpM) werden 20 kg des Pulvers PB1 eingesaugt und grob vordispersiert. Nach dem Pulvereintrag wird die 30 Dispergierung bei einer Drehzahl von 11 500 UpM vervollständigt. Die so erhaltene Dispersion wird mit einem Hochdruckhomogenisator, Ultimaizer System der Firma Sugino Machine Ltd., Modell HJP-25050, bei einem Druck von 250 MPa

und einem Diamantdüsendurchmesser von 0,3 mm und zwei Mahl-Durchgängen vermahlen. Es resultiert ein Füllgrad von 50 Gew.-%. Der mittlere Teilchendurchmesser (anzahlbezogen), bestimmt mit Zetasizer 3000 Hsa der Firma Malvern, beträgt
5 92 nm.

Die Dispersionen D1, D3 und D5 und D6 zeigen innerhalb von 6 Monaten keinen Bodensatz.

Patentansprüche:

1. Siliciumdioxidpulver, dadurch gekennzeichnet, dass es ein flammenhydrolytisch hergestelltes Siliciumdioxidpulver ist und eine Hydroxylgruppendifichte von 2,5 bis 4,7 OH/nm² aufweist.

5 2. Siliciumdioxidpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumdioxidpulver ein dotiertes Siliciumdioxidpulver ist.

10 3. Siliciumdioxidpulver nach den Ansprüchen 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumdioxidpulver ein Silicium-Metall-Mischoxidpulver ist, dessen Anteil an Siliciumdioxid wenigstens 60% beträgt.

15 4. Siliciumdioxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxylgruppendifichte des Siliciumdioxidpulvers zwischen 3 und 4 OH/nm².

5. Siliciumdioxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche des Siliciumdioxidpulvers zwischen 5 und 600 m²/g liegt.

20 6. Verfahren zur Herstellung des Siliciumdioxidpulvers gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein nach einem flammenhydrolytischen Verfahren hergestelltes Siliciumdioxidpulver mit einer Hydroxylgruppendifichte von weniger als 2,5 OH/nm², bei Temperaturen von 40 bis 700°C unter sauren Bedingungen 25 und Reaktionszeiten von 5 Minuten bis 20 Stunden behandelt und nachfolgend vom Reaktionsgemisch abgetrennt wird.

30 7. Verfahren zur Herstellung des Siliciumdioxidpulvers nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet zur Behandlung anorganische oder organische Säuren eingesetzt werden.

8. Wässrige Dispersion enthaltend Siliciumdioxidpulver gemäß der Ansprüche 1 bis 5.
9. Wässrige Dispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie über einen Zeitraum von 6 Monaten nicht nachverdickt und keinen Bodensatz bildet.
10. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass ihr Gehalt an Siliciumdioxidpulver zwischen 10 und 70 Gew.-% liegt.
11. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ihr pH-Wert zwischen 3 und 12 liegt.
12. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Aggregatdurchmesser in Dispersion kleiner als 200 nm ist.
13. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie Oxidationsmittel, Korrosionsinhibitoren und/oder oberflächenaktive Stoffe enthält.
- 20 14. Verfahren zur Herstellung der Dispersion gemäß den Ansprüchen 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein Siliciumdioxidpulver mit einer Hydroxylgruppendifichte von 2,5 bis 4,7 OH/nm², welches aus einem flammenhydrolytisch hergestellten Siliciumdioxidpulver erhalten wird, mittels einer Dispergiervorrichtung in eine wässrige Lösung eingearbeitet wird.
- 25 15. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß den Ansprüchen 8 bis 13 zur Herstellung von transparenten Beschichtungen, zum chemisch mechanischen Polieren, zur Glasherstellung, Sol-Gel-Gläsern, zum Beispiel Overcladdings, Crucibles, Accessories, Schichten, Sinterwerkstoffe, Ink-jet-Papiere.

Zusammenfassung

Dispersion enthaltend Siliciumdioxid, deren Herstellung und Verwendung

Stabile, wässrige Dispersion enthaltend

- 5 Siliciumdioxidpulver mit einer Hydroxylgruppendifichte von 2,5 bis 4,7 OH/nm², welches aus einem flammenhydrolytischen Verfahren hergestellten Siliciumdioxidpulver unter sauren Bedingungen erhalten wird. Die Dispersion wird hergestellt, indem das Siliciumdioxidpulver mittels einer Dispergiervorrichtung in eine wässrige Lösung eingearbeitet wird. Die Dispersion kann zur Herstellung von Gläsern verwendet werden.

Fig. 1A

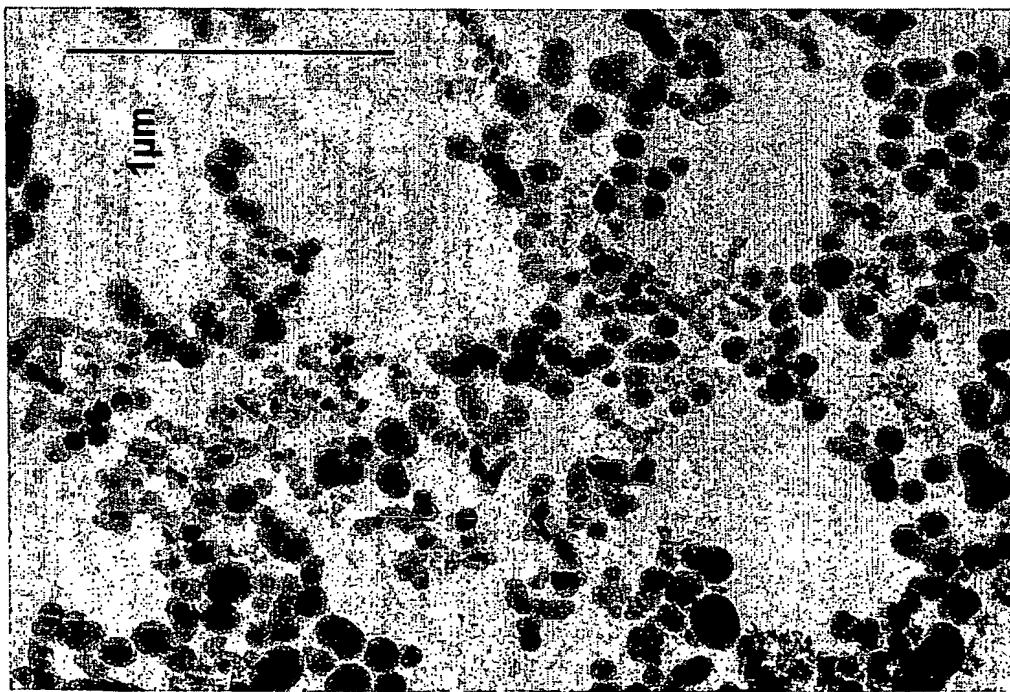


Fig. 1B

